

FR 2 798 863  
 99 12005 *délivré*  
 28/12/01  
*en vigueur*

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
 EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
 Intellectuelle  
 Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
 5 avril 2001 (05.04.2001)

PCT

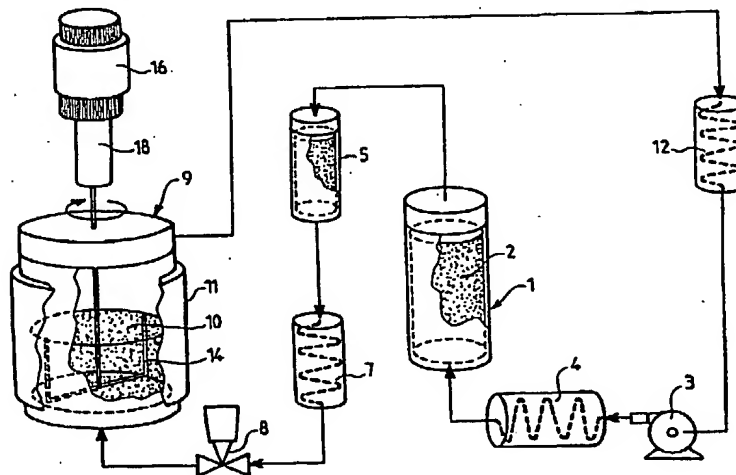
(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/23064 A1**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: B01D 11/02 (72) Inventeurs; et  
 (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/02668 (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): PERRUT, Michel [FR/FR]; 25, rue de Santifontaine, F-54000 Nancy (FR). MAJEWSKI, Wieslaw [FR/FR]; 4, terrasse des Vosges, F-54520 Laxou (FR).  
 (22) Date de dépôt international: 27 septembre 2000 (27.09.2000) (74) Mandataires: BRUDER, Michel etc.; Cabinet Bruder, 46, rue Decamps, F-75116 Paris (FR).  
 (25) Langue de dépôt: français (81) États désignés (national): JP, US.  
 (26) Langue de publication: français (84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  
 (30) Données relatives à la priorité: 99/12005 27 septembre 1999 (27.09.1999) FR  
 (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): SEPAR-REX (SOCIETE ANONYME) [FR/FR]; 5, rue Jacques Monod, F-54250 Champigneulle (FR).  
 Publiée:  
 — Avec rapport de recherche internationale.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD AND INSTALLATION FOR SETTING IN ADSORBED STATE ON A POROUS SUPPORT ACTIVE COMPOUNDS CONTAINED IN A PRODUCT

(54) Titre: PROCEDE ET INSTALLATION DE MISE A L'ETAT ADSORBE SUR UN SUPPORT POREUX DE COMPOSES ACTIFS CONTENUS DANS UN PRODUIT



(57) Abstract: The invention concerns a method and an installation for setting in adsorbed state, on a porous support, compounds contained in a product comprising a first step which consists in extracting the compounds by contacting the product with at least a solvent at supercritical pressure to obtain a mixture of extracts and solvent. The method is characterised in that it comprises a second step which consists in eliminating the water contained in the mixture of extracts and solvent, adjusting the temperature and pressure conditions so as to obtain, a first phase consisting of solvent in gaseous state and a second phase consisting of a mixture of liquids formed of solvent and extracts of the products; causing said two phases to trickle through a porous support adapted to adsorb the extracts; vaporizing the solvent contained in the second phase.

[Suite sur la page suivante]

WO 01/23064 A1



*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(57) Abrégé: La présente invention concerne un procédé et une installation permettant la mise à l'état adsorbé, sur un support poreux, de composés contenus dans un produit, dans lequel, au cours d'une première étape, on réalise l'extraction des composés en mettant en contact avec le produit au moins un solvant à pression supercritique conduisant à l'obtention d'un mélange d'extraits et de solvant. Le procédé est caractérisé en ce que, dans une seconde étape on élimine l'eau contenue dans le mélange d'extraits et de solvant, on règle les conditions de température et de pression de façon à obtenir, une première phase constituée du solvant à l'état gazeux et une seconde phase constituée d'un mélange de liquides formé de solvant et des extraits du produit, on fait percoler ces deux phases à travers un support poreux apte à adsorber les extraits, on vaporise le solvant contenu dans la seconde phase.

PROCÉDÉ ET INSTALLATION DE MISE A L'ÉTAT ADSORBÉ SUR UN  
SUPPORT POREUX DE COMPOSÉS ACTIFS CONTENUS DANS UN PRODUIT

La présente invention concerne un procédé et une  
5 installation permettant, industriellement, la mise à l'état  
adsorbé, sur un support poreux, de certains composés actifs  
contenus dans des produits naturels ou synthétiques. Plus  
précisément une telle opération sera effectuée après une  
phase préliminaire au cours de laquelle lesdits composés  
10 actifs seront extraits de ces produits à l'aide d'un  
solvant porté à pression supercritique, c'est-à-dire un  
fluide en état supercritique ou un liquide subcritique.

On sait en effet que les corps sont généralement  
connus sous trois états, à savoir solide, liquide ou gazeux  
15 et que l'on passe de l'un à l'autre en faisant varier la  
température et/ou la pression. Or il existe un point au-  
delà duquel on peut passer de l'état liquide à l'état gaz  
ou vapeur sans passer par une ébullition ou à l'inverse par  
une condensation, mais de façon continue : ce point est  
20 appelé le point critique.

On sait également qu'un fluide en état supercritique,  
c'est-à-dire un fluide qui est dans un état caractérisé  
soit par une pression et une température respectivement  
supérieures à la pression et à la température critiques  
25 dans le cas d'un corps pur, soit par un point représentatif  
(pression, température) situé au-delà de l'enveloppe des  
points critiques représentés sur un diagramme (pression,  
température) dans le cas d'un mélange, présente, pour de  
très nombreuses substances, un pouvoir solvant élevé sans  
30 commune mesure avec celui observé dans ce même fluide à

l'état de gaz comprimé. Il en est de même des liquides dits "subcritiques" c'est-à-dire des liquides qui se trouvent dans un état caractérisé soit par une pression supérieure à la pression critique et par une température inférieure à la température critique dans le cas d'un corps pur, soit par une pression supérieure aux pressions critiques et une température inférieure aux températures critiques des composants dans le cas d'un mélange (voir à ce sujet l'article de Michel PERRUT - Les Techniques de l'Ingénieur "Extraction par fluide supercritique, J 2 770 - 1 à 12, 1999").

Les variations importantes et modulables du pouvoir solvant des fluides supercritiques sont d'ailleurs utilisées dans de nombreux procédés d'extraction (solide/fluide), de fractionnement (liquide/fluide), de chromatographie analytique ou préparative, de traitement des matériaux (céramiques, polymères,...). Des réactions chimiques ou biochimiques sont également réalisées dans de tels solvants. Il est à noter que les propriétés physico-chimiques du dioxyde de carbone ainsi que ses paramètres critiques (pression critique : 7,4 MPa et température critique : 31°C) en font le solvant préféré dans de nombreuses applications, d'autant qu'il ne présente pas de toxicité et est disponible à très bas prix en très grande quantité. Solvant non polaire, le dioxyde de carbone porté à pression supercritique est parfois additionné d'un co-solvant constitué notamment par un solvant organique polaire qui a pour fonction de modifier le pouvoir solvant de façon notable, surtout vis-à-vis de molécules présentant une certaine polarité, l'éthanol étant souvent utilisé à

cette fin. Toutefois, certains composés sont plus favorablement extraits par un hydrocarbure léger ayant de 2 à 5 atomes de carbone, et plus favorablement, de 2 à 4 atomes de carbone, à pression supercritique.

5 L'un des avantages principaux des procédés utilisant des fluides à pression supercritique en tant que solvants réside dans la facilité de réaliser la séparation entre le solvant et les extraits et solutés, ainsi qu'il a été décrit dans de nombreuses publications et, pour certains  
10 aspects importants de mise en oeuvre, dans le brevet français FR-A-2 584 618. Les propriétés intéressantes de ces fluides sont d'ailleurs utilisées depuis longtemps en extraction solide-fluide et fractionnement liquide-fluide, ainsi qu'il est décrit dans l'article cité précédemment.

15 On sait enfin que l'extraction de produits naturels par un fluide à pression supercritique conduit à des extraits de très grande qualité qui sont de plus en plus utilisés dans de nombreuses applications. Toutefois, ces extraits, comme d'ailleurs les extraits obtenus avec  
20 d'autres moyens comme par exemple l'extraction par solvant organique, se présentent souvent comme des produits très visqueux ou même pâteux, dont la manipulation n'est pas aisée ; si bien que leur incorporation dans des supports solides, le dosage et le mélange avec une matrice et,  
25 éventuellement d'autres principes actifs, au sein d'un excipient solide sont très difficiles. On est parfois contraint de les mettre en solution dans un solvant organique pour réaliser l'imprégnation d'un excipient solide, ce qui est regrettable puisque disparaît ainsi un  
30 avantage déterminant dans de nombreuses applications pour

lesquelles il y a lieu d'éviter tout contact du produit avec un solvant organique.

La présente invention a pour but de proposer des moyens permettant, à des fins de production industrielle, d'extraire des principes actifs d'intérêt notamment pharmaceutique, cosmétologique, diététique, de matières premières diverses dans lesquelles ils se trouvent dilués, en concentration variable, selon l'origine de ces matières premières et la période de leur récolte, comme c'est toujours le cas pour les produits d'origine naturelle, et de fixer l'extrait obtenu au cours de l'extraction dans une matrice poreuse adéquate par imprégnation en une seule et même opération.

Suivant l'invention on couple l'opération d'extraction par fluide à pression supercritique, avec une seconde opération au cours de laquelle on réalise, de façon simultanée, la séparation de l'extrait mélangé au fluide solvant et l'imprégnation d'un milieu poreux par cet extrait.

La présente invention a ainsi pour objet un procédé de mise à l'état adsorbé, sur un support poreux, de composés contenus dans un produit, dans lequel, au cours d'une première étape, on réalise l'extraction des composés en mettant en contact avec le produit au moins un fluide solvant à pression supercritique conduisant à l'obtention d'un mélange d'extraits et de fluide solvant, caractérisé en ce que, dans une seconde étape on élimine l'eau contenue dans le mélange d'extraits et de fluide solvant, on règle les conditions de température et de pression de façon à obtenir, dans une enceinte, deux phases, à savoir une

première phase essentiellement constituée du fluide solvant à l'état gazeux et une seconde phase constituée d'un mélange de liquides formé de fluide solvant et des extraits du produit, on fait percoler ces deux phases à travers un support poreux apte à adsorber les extraits, on vaporise le fluide solvant contenu dans la seconde phase.

Préférentiellement on assurera l'élimination de l'eau en faisant percoler le mélange d'extraits et de fluide solvant sur un lit de produit adsorbant apte à fixer l'eau de façon sélective.

Le fluide solvant pourra être constitué de dioxyde de carbone pur, de protoxyde d'azote ou d'un hydrocarbure léger comptant de 2 à 4 atomes de carbone. Le fluide solvant pourra être pur ou éventuellement additionné d'un ou plusieurs co-solvants. Ainsi le fluide solvant pourra notamment être constitué d'un mélange de dioxyde de carbone avec au moins un co-solvant constitué d'un alcool et préférablement d'éthanol, d'une cétone et préférablement d'acétone, d'un ester et préférablement d'acétate d'éthyle.

Préférentiellement la première étape d'extraction pourra être réalisée à une pression comprise entre 7,4 MPa et 80 MPa, et préférablement entre 10 MPa et 40 MPa, et à une température comprise entre 0°C et 80°C. De même la percolation des deux phases à travers le support poreux pourra être effectuée à une pression comprise entre 1 MPa et 10 MPa, et préférablement entre 4 MPa et 8 MPa, et à une température comprise entre 0°C et 80°C.

La présente invention a également pour objet une installation d'extraction/imprégnation du type comportant un extracteur contenant un produit dont on souhaite

extraire les composés, qui est traversé à cet effet par au moins un fluide solvant à pression supercritique, caractérisé en ce qu'il comporte successivement, en aval de l'extracteur, des moyens d'élimination de l'eau contenue  
5 dans les composés extraits, des moyens aptes à créer, dans une enceinte d'imprégnation contenant un milieu poreux, deux phases, à savoir une première phase essentiellement constituée du fluide solvant à l'état gazeux et une seconde phase constituée d'un mélange de liquides formé de fluide  
10 solvant et des extraits du produit, de façon à réaliser l'adsorption par le milieu poreux des composés extraits. L'enceinte d'imprégnation pourra comporter des moyens d'apport d'enthalpie, notamment constitués d'une double enveloppe à circulation de fluide caloporteur.

15 L'installation pourra également comporter, en aval de l'enceinte d'imprégnation, des moyens de condensation du fluide solvant.

Dans une variante de mise en oeuvre de l'invention l'extracteur pourra être constitué d'une colonne de  
20 fractionnement fonctionnant à contre-courant, adaptée au traitement de matières premières liquides.

On décrira ci-après, à titre d'exemples non limitatifs, diverses formes d'exécution de la présente invention, en référence à la figure unique annexée qui  
25 représente de façon schématique une installation permettant de mettre en oeuvre le procédé suivant l'invention.

Comme il a été décrit en détail dans l'article et le brevet cités précédemment, on sait que les procédés d'extraction et de fractionnement utilisant un fluide à  
30 pression supercritique comprennent deux étapes successives:



une première étape au cours de laquelle le fluide solvant est mis en contact avec la matière première à traiter, dans des conditions de pression et de température telles que son pouvoir solvant vis-à-vis des composés à extraire est élevé, et une seconde étape durant laquelle le fluide est placé dans des conditions de pression et de température telles que son pouvoir solvant est très faible vis-à-vis des produits qu'il a extraits de la matière première lors de l'étape antérieure, ce qui permet la séparation de ces extraits, le fluide étant ensuite recyclé. A la différence des mises en oeuvre classiques consistant à séparer les deux phases obtenues lors de cette seconde étape dans des séparateurs gravitaires ou inertiels, le procédé selon l'invention consiste à faire percoler le mélange de ces deux phases au sein d'un milieu poreux.

On a remarqué que si l'on opère sans précaution particulière, les extraits ne se répartissent pas de façon homogène sur et à l'intérieur du milieu poreux et, même en procédant à l'agitation de ce milieu poreux s'il est sous forme pulvérulente ou granulaire, par exemple à l'aide d'une turbine en rotation, on obtient en général des grumeaux de taille variable résultant de l'agglomération des particules du milieu poreux par les extraits qui, au lieu de pénétrer dans les pores, restent en surface sans répartition homogène. De plus, les produits naturels, susceptibles d'être avantageusement traités par un procédé de ce type, ayant toujours une certaine teneur en eau, les extraits contiennent toujours de l'eau dont la présence complique leur adsorption sur les supports poreux ou excipients car la plupart de ceux-ci ont une grande

affinité pour l'eau, si bien que leur structure et leurs propriétés mécaniques sont gravement altérées par l'eau ainsi apportée par le fluide en même temps que les extraits visés.

5 Par contre, lorsque l'on piège l'eau, notamment par un adsorbant sélectif, et que l'on opère ensuite l'imprégnation du milieu poreux dans des conditions de pression et de température déterminées, on constate que, de façon surprenante, les extraits imprègnent ce milieu poreux  
10 de manière très homogène et reproductible, donnant par exemple naissance à une poudre non collante et présentant une bonne fluidité dans le cas où le milieu poreux initial présente également ces caractéristiques.

On décrira ci-après, en regard de la figure unique un  
15 exemple d'installation permettant de mettre en oeuvre le procédé suivant l'invention.

Cette installation est dérivée d'une unité classique d'extraction par fluide à pression supercritique destinée au traitement de matières solides en discontinu. Elle  
20 comprend un extracteur 1 contenant un panier 2 destiné à recevoir la matière première à traiter, et une pompe à membrane 3 qui distribue du dioxyde de carbone liquide à la pression de travail, au travers d'un échangeur de chaleur 4 permettant de chauffer le fluide à la température de  
25 travail. A la différence des installations classiques d'extraction par fluide à pression supercritique, le fluide sortant de l'extracteur 1 est conduit dans un récipient 5 qui contient un milieu poreux adsorbant sélectif de l'eau, tel que notamment du tamis moléculaire 3A. Le fluide qui  
30 est dans les mêmes conditions de pression et de température

que celles régnant dans l'extracteur 1, percole à travers le milieu poreux où il abandonne l'eau qu'il contient.

Le récipient 5 est réuni à une vanne de détente 8 par l'intermédiaire d'un échangeur réchauffeur 7. La sortie de la vanne 8 est reliée au fond d'une enceinte d'imprégnation 9 qui contient le milieu poreux 10 dans lequel on souhaite adsorber les extraits. L'enceinte 9 comporte des moyens de chauffage constitués par exemple d'une double enveloppe 11 dans laquelle circule un fluide caloporteur, ce qui permet d'avoir une bonne vaporisation du fluide solvant. On a donc dans ces conditions, dans l'enceinte d'imprégnation 9, une phase gazeuse constituée par du fluide solvant et une phase liquide constituée des extraits et du fluide solvant.

Le milieu poreux 10 est choisi en fonction de l'utilisation ultérieure que l'on souhaite faire du produit final, que ce soit un milieu granulaire ou pulvérulent particulièrement adapté pour une utilisation en diététique, en pharmacie ou en cosmétique, ou un milieu massif. Dans le cas le plus fréquent où ce milieu se présente sous forme granulaire ou pulvérulente, une mise en oeuvre particulièrement avantageuse consiste à agiter ce milieu poreux au sein de l'enceinte d'imprégnation 9 par tout moyen adéquat, par exemple au moyen d'une turbine 14 mue par un moteur électrique 16 via un système d'entraînement magnétique 18.

La partie supérieure de l'enceinte 9 est réunie à la pompe 3 au travers d'un condenseur 12.

On peut bien entendu, suivant l'invention, utiliser tout autre système de séparation, et on pourrait remplacer l'extracteur 1 par une colonne de fractionnement permettant

le traitement de matières premières à l'état liquide en continu ou en discontinu, le fluide sortant de la colonne étant traité de la même manière que celle décrite précédemment.

5 Dans une variante de l'invention, on utilise une pompe annexe pour introduire dans l'extracteur 1 un ou plusieurs co-solvants organiques permettant de modifier le pouvoir solvant et la polarité du fluide solvant. Souvent, on choisit d'additionner de l'éthanol qui peut être de  
10 qualité alimentaire ou CODEX selon la destination des produits ainsi élaborés. On peut aussi favorablement utiliser comme co-solvant un hydrocarbure léger ayant entre 2 et 8 atomes de carbone. Dans le cas où l'on utilise un co-solvant, on choisira naturellement un milieu poreux qui  
15 n'est pas altéré par ce co-solvant. De plus, en fin d'opération d'extraction-imprégnation, on prendra soin de balayer le milieu poreux avec du fluide solvant pur sans co-solvant afin d'éliminer le co-solvant adsorbé.

On a constaté que, dans ces conditions, l'on obtenait  
20 une excellente diffusion du fluide au travers des pores du milieu poreux et corrélativement l'entraînement dans ces derniers des extraits et leur adsorption dans les pores.

Un apport d'enthalpie est requis pour maintenir une quantité constante de fluide à l'état liquide au sein de  
25 l'enceinte d'imprégnation 9, à mesure qu'est injecté le fluide provenant de l'extraction et qu'est donc vaporisé un débit identique de fluide qui sort de cette enceinte à l'état gazeux. Cet apport d'enthalpie doit être soigneusement réglé afin d'éviter soit, s'il est  
30 insuffisant, l'accumulation de fluide liquéfié dans le

réceptient d'imprégnation qui finirait par ressortir sous cette forme liquide en emportant une partie des extraits, soit, s'il est trop important, la vaporisation totale du fluide et la précipitation non contrôlée des extraits.

5        Comme il sera illustré dans les exemples suivants de mise en oeuvre du procédé et de l'installation selon l'invention, il est surprenant de réaliser l'extraction et d'obtenir une imprégnation très homogène de différents excipients par les extraits en une seule opération, sans  
10 avoir jamais à manipuler les extraits eux-mêmes, ce qui ne peut qu'éviter tout risque de dégradation par oxydation à l'air ou par l'exposition à la chaleur, puisque tout contact avec l'air est évité et l'ensemble des opérations est conduit à une température voisine de l'ambiante.

15        On décrira ci-après plusieurs exemples de l'invention qui ont été mis en oeuvre avec l'installation précédemment décrite et dont les paramètres de fonctionnement étaient les suivants :

	Volume du panier 2	: 0,5 l
20	Débit de la pompe 3	: 1 à 5 kg/h
	Pression de travail	: de l'ordre de 30 MPa
	Température de travail	: entre 10°C et 80°C
	Contenu du réceptient 5	: 100g de zéolithe 3A
25	Volume de l'enceinte d'imprégnation 9	: 4,5 l
	Matériau poreux	: poudre de maltodextrine de qualité alimentaire obtenue par hydrolyse partielle d'amide de maïs.
30	Vitesse de rotation de la turbine 18	: 120 tours/minute

Exemple 1: Extraction et imprégnation de KAVA-KAVA:

Kava-kava est le nom local d'un arbuste sauvage des îles du Pacifique, identifié comme *Piper methysticum* ou *Piper wichmannu*, dont les racines contiennent des produits de grand intérêt pharmacologique appelés kavalactones, largement utilisés sous différentes formes comme tranquillisant et euphorisant naturel.

L'extraction a été conduite sur 100 g de poudre de racines séchées, broyées vers 200  $\mu$ m environ, avec un débit de 3 kg/h de dioxyde de carbone à 25 MPa et 40°C, et a fourni un extrait qui se présente comme une pâte très visqueuse jaune foncé à odeur caractéristique. Après adsorption de l'eau le fluide a été détendu à 6 MPa et injecté par le bas dans l'enceinte d'imprégnation contenant 100 g de maltodextrine. On a observé que le gaz comprimé sortant par le haut de l'enceinte 9 possédait une température constante voisine de 40°C en régime établi. Après avoir poursuivi l'opération pendant 510 min, l'enceinte d'imprégnation 9 a été décomprimée et l'on a récupéré dans celle-ci 114,8 g d'une poudre jaune vif, présentant l'odeur caractéristique de l'extrait de kava-kava et coulant sans problème en l'absence de tout grumeau ou agglomérat, idéale pour la fabrication de comprimés, en mélange éventuel avec un excipient ou d'autres principes actifs. Un échantillon de cette poudre a été réextrait au chloroforme et analysé par chromatographie en phase gazeuse. On a constaté que l'extrait fixé sur la maltodextrine était constitué de 89% en masse de kavalactones dont l'identification permet de vérifier que l'abondance relative de chacun de ces composés est conforme

avec ce qui est trouvé dans un extrait classique. Ceci confirme donc à la fois la haute sélectivité de l'extraction par le dioxyde de carbone à pression supercritique et la fixation complète de l'extrait sur la maltodextrine.

Exemple 2: Extraction et imprégnation de KAVA-KAVA:

On a procédé à une seconde opération dans des conditions identiques à celles utilisées dans l'exemple 1, à la différence que, cette fois, la masse initiale de maltodextrine était de 50 g seulement. Après 510 min d'opération on a obtenu 65,6 g de poudre dont les caractéristiques sont identiques à celles de la poudre obtenue à l'exemple 1, à la différence que sa couleur et son odeur sont plus intenses. L'analyse de l'extrait fixé a révélé un pourcentage en kavalactones de 91% en masse, avec une répartition entre les différents composés quasi identique à celle observée dans l'exemple précédent. Ceci montre que l'on peut charger la maltodextrine d'au moins 30% en masse d'extrait.

Exemple 3: Extraction et imprégnation de KAVA-KAVA :

On a procédé à une troisième opération dans des conditions identiques à celles utilisées dans l'exemple 2, à la différence que, cette fois, on a choisi un milieu poreux composé d'un mélange intime de poudres de maltodextrine et de lécithine de soja de qualité alimentaire, à raison de 45 g de maltodextrine pour 5 g de lécithine. La masse initiale de milieu poreux a été fixée à 50 g. Après 510 min d'opération on a obtenu 64,2 g de poudre, dont les caractéristiques se sont révélées voisines de celles de la poudre obtenue à l'exemple 1, à la différence que sa

couleur et son odeur sont plus intenses. L'analyse de l'extrait fixé a conduit à un pourcentage en kavalactones de 90% en masse, avec une répartition entre les différents composés quasi identique à celle observée dans l'exemple 5 précédent. Cette poudre présente ainsi l'avantage, par rapport aux poudres obtenues dans les exemples 1 et 2, de se disperser plus facilement dans l'eau, donnant lieu à un trouble ressemblant à celui obtenu en diluant du pastis dans l'eau. On peut donc non seulement l'utiliser dans des formulations sèches, telles que les comprimés, mais également sous forme d'une poudre à délayer dans l'eau pour préparer une potion buvable.

Exemple 4: Extraction et imprégnation d'un épice (Curcuma):

15 L'extraction a été conduite sur une masse totale de 800 g du Curcuma moulu, répartie en 4 lots de 200 g placés successivement dans l'extracteur 1 avec un débit de 2,4kg/h de dioxyde de carbone à 40°C et 29 MPa. Après élimination de l'eau ce dernier a été détendu à 5 MPa et injecté par le 20 bas dans l'enceinte d'imprégnation 9 contenant une masse de 400 g de maltodextrine qui a été imprégnée successivement avec les extraits issus des quatre lots. Après avoir poursuivi l'opération pendant quatre périodes de 50 min chacune, l'on a récupéré 445 g d'une poudre orangée très 25 homogène, présentant l'odeur et le goût caractéristique de l'extrait du Curcuma.

Exemple 5: Extraction et imprégnation d'un mélange d'épices (Poivre noir + Paprika doux).

On a procédé à une opération d'extraction et 30 imprégnation des épices dans des conditions identiques à



celles utilisées dans l'exemple 4, à la différence que, cette fois, la charge était constituée d'un mélange de 180 g de poivre et de 20 g de paprika. Après avoir passé 8,4 kg de dioxyde de carbone, on a obtenu 412 g de poudre rouge  
5 très homogène en l'absence de grumeau ou agglomérat.

### REVENDICATIONS

- 1.- Procédé de mise à l'état adsorbé, sur un support poreux, de composés contenus dans un produit, dans lequel,  
5 au cours d'une première étape, on réalise l'extraction des composés en mettant en contact avec le produit au moins un fluide solvant à pression supercritique conduisant à l'obtention d'un mélange d'extraits et de fluide solvant, caractérisé en ce que, dans une seconde étape :
- 10 - on élimine l'eau contenue dans le mélange d'extraits et de fluide solvant,
- on règle les conditions de température et de pression de façon à obtenir, dans une enceinte (9), deux phases, à savoir une première phase essentiellement  
15 constituée du fluide solvant à l'état gazeux et une seconde phase constituée d'un mélange de liquides formé de fluide solvant et des extraits du produit,
- on fait percoler ces deux phases à travers un support poreux apte à adsorber les extraits,
- 20 - on vaporise le fluide solvant contenu dans la seconde phase.
- 2.- Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce que l'on assure l'élimination de l'eau en faisant percoler le mélange d'extraits et de fluide solvant sur un  
25 lit de produit adsorbant apte à fixer l'eau de façon sélective.
- 3.- Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le fluide solvant est constitué de dioxyde de carbone, de protoxyde d'azote ou d'un  
30 hydrocarbure léger ayant de 2 à 8 atomes de carbone.

4.- Procédé suivant l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le fluide solvant est un fluide pur.

5.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le fluide solvant est additionné d'au moins un co-solvant.

6.- Procédé suivant la revendication 5 caractérisé en ce que le co-solvant est constitué d'un alcool et préférentiellement d'éthanol, et/ou d'une cétone et préférentiellement d'acétone, et/ou d'un ester et préférentiellement d'acétate d'éthyle.

7.- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la première étape d'extraction est réalisée à une pression comprise entre 7,4 MPa et 80 MPa, et préférentiellement entre 10 MPa et 40 MPa, et à une température comprise entre 0°C et 80°C.

8.- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la percolation des deux phases à travers le support poreux est effectuée à une pression comprise entre 1 MPa et 10 MPa, et préférentiellement entre 4 MPa et 8 MPa, et à une température comprise entre 0°C et 80°C.

9.- Installation d'extraction/imprégnation du type comportant un extracteur (1) contenant un produit dont on souhaite extraire les composés, qui est traversé à cet effet par au moins un fluide solvant à pression supercritique, caractérisé en ce qu'il comporte successivement, en aval de l'extracteur (1), des moyens (5) d'élimination de l'eau contenue dans les composés extraits, des moyens aptes à créer, dans une enceinte d'imprégnation

(9) contenant un milieu poreux, deux phases, à savoir une première phase essentiellement constituée du fluide solvant à l'état gazeux et une seconde phase constituée d'un mélange de liquides formé de fluide solvant et des extraits du produit, de façon à réaliser l'adsorption par le milieu poreux des composés extraits.

10.- Installation suivant la revendication 9 caractérisée en ce que l'enceinte d'imprégnation (9) comporte des moyens d'apport d'enthalpie (11).

10 11.- Installation suivant la revendication 10 caractérisée en ce que les moyens d'apport d'enthalpie sont constitués d'une double enveloppe (11) à circulation de fluide caloporteur.

12.- Installation suivant l'une des revendications 9 à 11 caractérisée en ce que l'extracteur (1) est constitué d'une colonne de fractionnement fonctionnant à contre-courant, adaptée au traitement de matières premières liquides.

13.- Installation suivant l'une des revendications 9 à 12 caractérisée en ce qu'elle comporte des moyens d'injection d'un co-solvant organique au sein du fluide solvant.

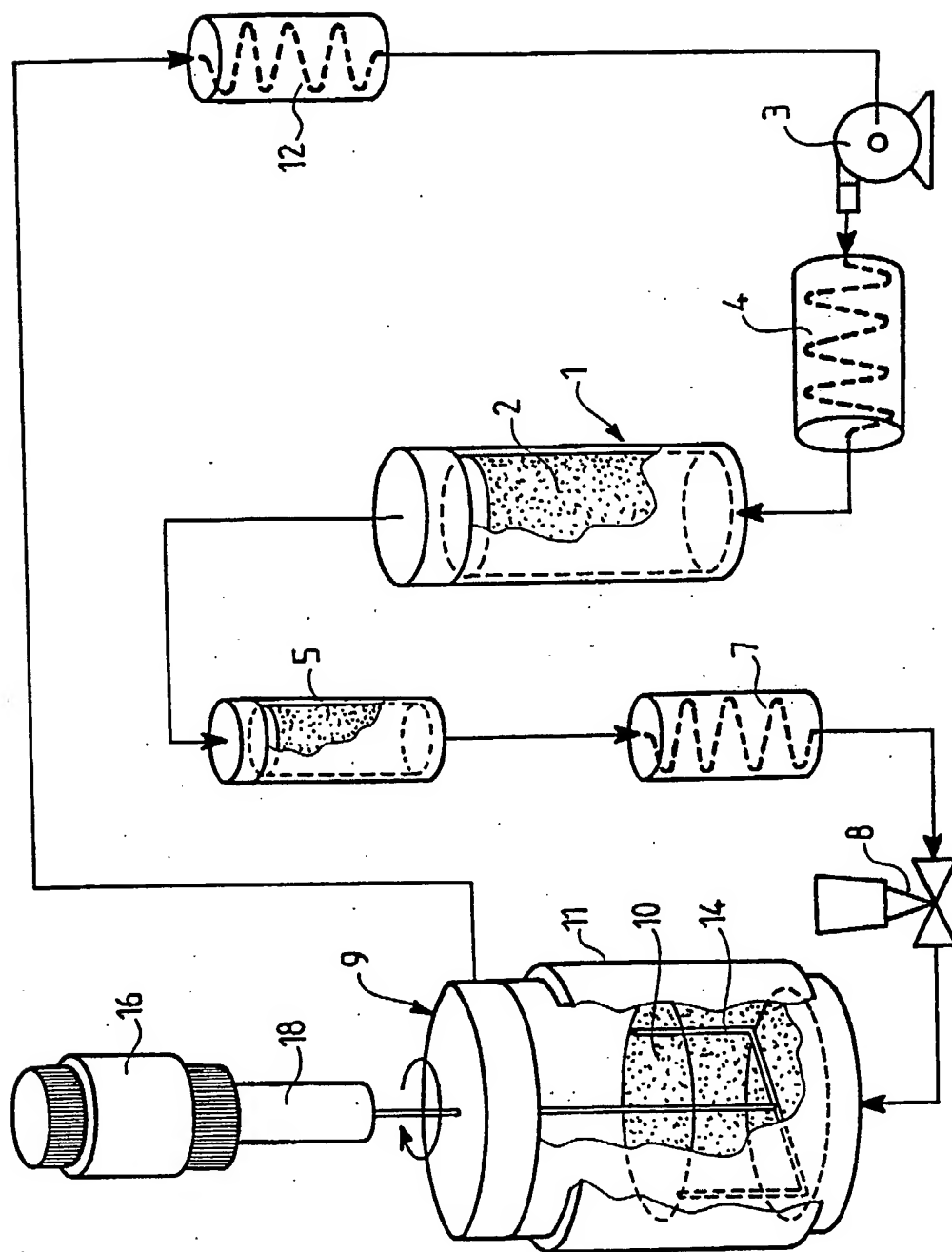


FIGURE UNIQUE

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/02668

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B01D11/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 379 963 A (NIHON BUNKO) 1 August 1990 (1990-08-01) claims 1,4; figure 1	1,3-9
A	WO 91 14373 A (PORTWALL PTY LTD) 3 October 1991 (1991-10-03) claims 1-16; figure 1	1-9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 382, 17 August 1990 (1990-08-17) & JP 02 139003 A (NIPPON SANJO KK), 29 May 1990 (1990-05-29) abstract	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">14 November 2000</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">21/11/2000</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Bertram, H</div>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02668

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 379963	A	01-08-1990	JP 2194802 A	01-08-1990
			JP 2839276 B	16-12-1998
			DE 69013702 D	08-12-1994
			DE 69013702 T	16-03-1995
			US 5013443 A	07-05-1991
WO 9114373	A	03-10-1991	AU 2040495 A	10-08-1995
			AU 7468191 A	21-10-1991
			AU 7547691 A	21-10-1991
			WO 9114377 A	03-10-1991
			CS 9100764 A	12-11-1991
			CS 9101593 A	12-11-1991
			AU 7468291 A	11-06-1992
			WO 9208363 A	29-05-1992
			CS 9100810 A	17-06-1992
			NZ 237639 A	27-04-1995
			ZA 9102129 A	25-03-1992
JP 02139003	A	29-05-1990	JP 1621734 C	09-10-1991
			JP 2048281 B	24-10-1990

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No  
PCT/FR 00/02668

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 B01D11/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
WPI Data, PAJ, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 379 963 A (NIHON BUNKO) 1 août 1990 (1990-08-01) revendications 1,4; figure 1	1,3-9
A	WO 91 14373 A (PORTWALL PTY LTD) 3 octobre 1991 (1991-10-03) revendications 1-16; figure 1	1-9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 382, 17 août 1990 (1990-08-17) & JP 02 139003 A (NIPPON SANSEI KK), 29 mai 1990 (1990-05-29) abrégé	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

**\* Catégories spéciales de documents cités:**

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bertram, H



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à : nombres de familles de brevets

Demr Internationale No

PCT/FR 00/02668

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 379963 A	01-08-1990	JP 2194802 A	01-08-1990
		JP 2839276 B	16-12-1998
		DE 69013702 D	08-12-1994
		DE 69013702 T	16-03-1995
		US 5013443 A	07-05-1991
WO 9114373 A	03-10-1991	AU 2040495 A	10-08-1995
		AU 7468191 A	21-10-1991
		AU 7547691 A	21-10-1991
		WO 9114377 A	03-10-1991
		CS 9100764 A	12-11-1991
		CS 9101593 A	12-11-1991
		AU 7468291 A	11-06-1992
		WO 9208363 A	29-05-1992
		CS 9100810 A	17-06-1992
		NZ 237639 A	27-04-1995
JP 02139003 A	29-05-1990	JP 1621734 C	09-10-1991
		JP 2048281 B	24-10-1990